

(19) Japan Patent Office (JP)  
(12) Unexamined Japanese Patent Publication (A)  
(11) Unexamined Japanese Patent Publication No.S57-184207  
(43) Date of Publication of Application November 12, 1982  
(51) Int.Cl.<sup>3</sup> H 01 C 7/10  
  
(54) Thick Film Varistor  
(21) Application Number: S56-69518  
(22) Date of Filing: May 8, 1981  
(72) Inventor: Akihiro Takami  
c/o Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd.  
1006 Oaza-Kadoma, Kadoma-shi  
(72) Inventor: Minoru Masuda  
c/o Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd.  
1006 Oaza-Kadoma, Kadoma-shi  
(71) Applicant: Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd.  
1006 Oaza-Kadoma, Kadoma-shi

[CLAIM]

A thick film varistor comprising varistor powders, a metal oxide additive, and glass to combine these to each other, characterized in that a paste prepared by solid content and a solvent including a viscosity improver is applied on an electric insulating substrate directly or indirectly via electrodes and sintering it at a temperature equal to or higher

than a melting point of glass to form a varistor film, the solid content including the varistor powders the component of which is ZnO and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 96 - 99.8mol% and 0.2 - 5mol%, respectively, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the metal oxide additives in 2 - 50% by weight and 1 - 20% by weight, respectively, to the varistor powders, and glass in 2 - 50% weight to the total amount of the varistor powders, the metal oxide additives and the glass.

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 a cross-sectional view of a thick film varistor which shows one embodiment of this invention, and Fig. 2 is a view which shows a voltage - current characteristic of the same varistor, and Fig. 3 is a circuit diagram of a test equipment which tests a pulse-resistant voltage of the thick film varistor.

1 ... electric insulating substrate, 2, 4 ... electrode,  
3 ... varistor film.

[Amended CLAIM]

A thick film varistor manufactured by preparing a paste of solid content and a solvent including a viscosity improver, applying the paste on an electric insulating substrate directly or indirectly via electrodes and sintering it at a temperature equal to or higher than a melting point of glass to form a varistor film, the solid content comprising varistor powders whose component is ZnO and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 95 - 99.8mol% and 0.2 - 5mol%,

respectively,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Co}_2\text{O}_3$  as metal oxide additives in 2 - 50% weight and 1 - 20% weight, respectively, to the varistor powders, and glass which combines the varistor powders and the metal oxides additives in 2 - 50% weight to the total amount of the varistor powders, the metal oxide additives and the glass.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—184207

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 C 7/10

識別記号

庁内整理番号  
6918—5E

⑭ 公開 昭和57年(1982)11月12日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 厚膜バリスタ

⑯ 発明者 増田稔

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑰ 特 願 昭56—69518

⑱ 出 願 昭56(1981)5月8日

⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑳ 発 明 者 高見昭宏

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

厚膜バリスタ

2. 特許請求の範囲

バリスタ粉体と金属酸化物添加剤とこれらを結合するガラスとからなる厚膜バリスタにおいて、前記バリスタ粉体の組成を  $ZnO$ 、 $Bi_2O_3$  の形でそれぞれ95～99.8 mol %、0.2～5 mol %とし、金属酸化物添加剤として  $Bi_2O_3$  と  $Co_2O_3$  を用い、その添加量をバリスタ粉体に対してそれぞれ2～50重量%、1～20重量%とし、かつ、ガラスの量がバリスタ粉体と金属酸化物添加剤とガラスの総量に対して2～50重量%である固形分に増粘剤を含む溶剤を加えたペーストを電気絶縁性基板の上に直接あるいは電極を介して塗布し、ガラスの融点以上で焼付けてバリスタ膜を形成したことを特徴とする厚膜バリスタ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、 $Bi_2O_3$ 、 $Co_2O_3$  を添加した酸化亜鉛焼結体を微粉砕して得た粉末（以下バリスタ粉

体と呼ぶ）と  $Bi_2O_3$ 、 $Co_2O_3$  粉末からなる金属酸化物添加剤とこれを固着するためのガラスフリットからなるバリスタ膜に一对の電極を付与した厚膜バリスタに関するものである。

従来から電気部品、機器に用いられているバリスタとして知られているものに  $SiC$  バリスタ、 $Si$  バリスタ、その他セレン、亜酸化銅あるいは酸化物半導体等を用いたバリスタがあるが、いずれも単体状の形状を有したものである。これらは微小、薄形化部品、機器への対応が、その工法や性能から困難であった。

本発明によれば、厚膜バリスタ、特に10～100  $\mu m$  程度の膜厚を有するものに特に有効であり、微小、薄形化部品、機器への対応も十分可能である。

以下、図面に基づいて本発明を説明する。

第1図において、1は電気絶縁性で耐熱性を有する基板、2と4は電極、3はバリスタ膜でバリスタ粉体と金属酸化物添加剤とガラスとからなる。また、第2図は本発明による厚膜バリスタの電圧

一電流特性を示すものである。周知のように<sup>3</sup>バリスタの電圧—電流特性は次の実験式で示される。

$$I = (V/C)^{\alpha}$$

ただし、 $I$ ：電流、 $\alpha$ ：非直線指数、 $V$ ：電圧、 $C$ ：定数。

電流を $I_0$ （ミリアンペア）流したときの電圧を $V_0$ とすれば、 $V_0$ は電流 $I_0$ におけるバリスタ電圧と定義される。この $\alpha$ 、 $V_0$ はバリスタの特性評価において重要な役割をもつ。すなわち、 $\alpha$ の大きなバリスタは性能がよく、また $V_0$ は適用する機器等の電圧に対応する。

本発明による素子にバリスタ作用が生じる原因や、性能等に関連する要因は、その複雑な組成、微視的構成等から十分には明らかになっていない。しかし、本発明者らは実験の結果、電気特性がバリスタ粉の組成、金属酸化物添加剤の組成、これらを結合するガラスの種類、増粘剤との組合せ、工程における焼成条件等によって変わることを見出した。

本発明において使用したバリスタ粉は次のよう

<sup>6</sup>配置されるのが望ましいので、粒径はバリスタ粉体の粒径よりも細かい方がよい。そこで、金属酸化物添加剤の粒径としては $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ のものをを用いた。

一方、結合剤としてのガラスフリットは、空气中で焼成した場合に焼成温度で充分溶解し、バリスタ粉体、金属酸化物添加剤を互によく結合させ、同時に基板上または電極上によく固着するものであればよい。また、厚膜バリスタとしての電気特性を現出するものであることは言うまでもない。この目的に対して好ましい性質を示すガラスフリットは硼酸バリウム亜鉛ガラスであった。とりわけ好ましい特性を示すこのガラス組成は、 $30 \sim 45$ 重量%の酸化硼素( $B_2O_3$ )と、 $10 \sim 40$ 重量%の酸化バリウム( $BaO$ )と、 $15 \sim 45$ 重量%の酸化亜鉛( $ZnO$ )の組成であった。ガラスフリットの作成は、従来よく知られている方法によった。すなわち、所定のガラス組成成分を配合し、高温で溶解させた後、水中に入れて急冷する。その後、所要の粒径まで微粉砕する。ガラスフリ

にして作った。すなわち、酸化亜鉛( $ZnO$ )粉末 $95 \sim 99.8$ mol%と酸化ビスマス( $Bi_2O_3$ )粉末 $0.2 \sim 5$ mol%をよく混合した後、 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度で空気雰囲気中において $0.5 \sim 5$ 時間焼成し、得られた焼結体を微粉砕する。ここで、亜鉛に対するビスマスが $0.2$ mol%より少なくなると、添加しない場合に比べて電気特性の改善に顕著な効果が認められず、またビスマスを $5$ mol%より多く添加すると特性を劣化させることが分った。バリスタ粉体の粒径はバリスタペーストの印刷適性と電気特性に影響する。使用可能な平均粒径は $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

金属酸化物添加剤として用いた酸化ビスマス( $Bi_2O_3$ )粉末と酸化コバルト( $Co_2O_3$ )粉末は試薬を用い、その添加量はバリスタ粉体に対してそれぞれ $2 \sim 50$ 重量%、 $1 \sim 20$ 重量%とした。この場合も、添加量が上記の範囲外では電気特性が悪くなったり、特性劣化を起こしやすくなった。金属酸化物添加剤はこの厚膜バリスタの微細構造上、バリスタ粉体の粒子一つ一つを取り囲むように

<sup>6</sup>フリットの粒径も電気特性に影響を与えるので、その平均粒径は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。

これらのバリスタ粉体と金属酸化物添加剤とガラスフリットおよび増粘剤を含む溶剤によりバリスタペーストを作る。その方法はこれらの組成物を配合し、3段ローラ、フーバーラ等の混練機でよく混合して均一分散させ、所定の粘度のものを得る。例えば、スクリーン印刷法の場合のバリスタペーストを作るには、バリスタ粉体と金属酸化物添加剤の合計重量で $50 \sim 95$ 重量%、ガラスフリット $2 \sim 50$ 重量%よりなる固形物 $55 \sim 95$ 重量部に対して、増粘剤を含む溶剤が $5 \sim 45$ 重量部の範囲が好ましい。ガラス量が $2$ 重量%より少ないと、バリスタ粉体の結合力が弱まり、気孔の多い素子となって電気特性や安定性が低下する。また、 $50$ 重量%をこえるとバリスタ電圧が増大し、バリスタ膜が電氣的負荷によって破壊されやすくなる。

溶剤および増粘剤はペーストを作るために必要なものであり、バリスタ膜の焼成中に飛散するも

のであれば特にその種類に制限はないが、ブチラール樹脂をテレピン油に溶解したものを用いた。上記したバリスタペーストの粘度は500~2000ポイズである。

本発明において用いた電極材料は、銀粉と酸化ビスマスと増粘剤を含む銀ペーストである。なお、銀以外にも金、白金やパラジウムの粉末を含むペーストも電極に用いることができる。銀ペーストは、平均粒子径0.1~5 $\mu$ mの銀粉と、酸化ビスマスと溶剤を含む増粘剤からなり、これを混合して銀ペーストとして用いる。

次に、厚膜バリスタの製造方法を第1図を用いて述べる。耐熱性で電気絶縁性を有する基板1例えばアルミナ、フォステライト、結晶化ガラス等の表面に銀ペーストを塗布し、乾燥後900℃の最高温度を有するトンネル炉中で空気雰囲気中で焼成して銀電極2を作る。次に、この電極2の上にバリスタペーストを塗布し、乾燥後、上記と同じ方法でバリスタ膜3を作る。次に、同じ銀ペーストを用い、同じ方法によりバリスタ膜3の上

に電極4を形成する。電極4を焼成後、必要に応じてこれらの焼成温度より低い温度で被覆できるオーバーコートガラスまたは樹脂で保護して特性の劣化を防止する。ここで、バリスタペーストを直接基板1上に塗布するようにしてもよい。

以下、さらに具体的な実施例を挙げて発明の内容を述べる。

酸化亜鉛( $ZnO$ )粉末と酸化ビスマス( $Bi_2O_3$ )粉末が各種割合で含まれるように秤量、配合した粉末を、ライカイ機を用いてよく混合し、この粉末を1350℃の温度で空気中雰囲気の下で1時間加熱した。このようにして得られた焼結体をスタンプミルを用いて粗粉砕し、つづいてボールミルで微粉砕して平均粒子径6 $\mu$ mの粉末とした。金属酸化物添加剤として、酸化ビスマス( $Bi_2O_3$ )と酸化コバルト( $Co_2O_3$ )は市販の試薬級を用いた。これらをボールミルで微粉砕し、平均粒子径1 $\mu$ mの粉末とした。そして、その各々の添加量をバリスタ粉体に対する割合で各種用意し、実験した。ガラスフリット組成として $B_2O_3$ 、 $BaO$ 、

$ZnO$ をそれぞれ35重量%、30重量%、35重量%とし、これを1200℃で溶融し、水中に投入急冷して粗粉砕してから、ボールミルを用いて平均粒子径6 $\mu$ mのガラスフリットを作った。

このバリスタ粉末と金属酸化物添加剤とガラスフリットを下記の表に示すような各種割合で混合した固形分80重量部と、増粘剤を含む溶剤20重量部を加えてフーバーラでよく混練してバリスタペーストとした。増粘剤は15重量%のブチラール樹脂と85重量%のテレピン油よりなる。また、電極材料は銀粉95対酸化ビスマス( $Bi_2O_3$ )5の重量比の粉末にカルビトールアセテートの溶剤中にエチルセルローズを溶解したものをを用いた。

そして、銀ペーストをまずアルミナ基板の上にスクリーン印刷法により塗布し、乾燥後、最高温度900℃で10分間保持するトンネル炉中を通し、空気雰囲気中で焼成した。次に、バリスタペーストを同じ方法で塗布し、焼成した。こうして得られたバリスタ膜の厚さは30 $\mu$ mであった。つづいて、同じ銀ペーストを20 $\mu$ mの電極面積に塗布

し、同じ方法で焼成した。

このようにして得られた厚膜バリスタの電気特性、 $V_0$ 、 $\alpha$ 、耐パルス電圧を同じく下記の表に示す。この場合の $\alpha$ は電流1mAと10mAの電圧を用いて計算して求めた。 $V_0$ は電流10mAにおける電圧で表わした。また、耐パルス電圧とは異常高電圧が厚膜バリスタに印加された時に、厚膜バリスタが特性劣化を起さずに異常高電圧を抑制できる最大電圧のことを言う。したがって、耐パルス電圧が大きい厚膜バリスタ程、優れている。耐パルス電圧は第3図に示す試験回路で測定した。つまり、まず直流電圧源から10K $\Omega$ の抵抗を通して35 $\mu$ Fのコンデンサに充電し、それを厚膜バリスタに放電する。それを2回繰返し、厚膜バリスタの $V_{10mA}$ が初期値に対して-10%劣化する電圧を耐パルス電圧とした。

(以下略)

試料	バリスタ粉体組成 (mol%) ZnO・Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	金属酸化物添加剤重量 (%)		ガラス重量 (%)	V <sub>c</sub> (V)	α <sub>10</sub>	耐パルス電圧 (V)	
		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
1	99	1.0	10	5	1	9.6	5.3	73
2	〃	〃	〃	〃	2	10.8	9.3	126
3	〃	〃	〃	〃	5	11.5	12.5	135
4	〃	〃	〃	〃	10	12.0	14.7	145
5	〃	〃	〃	〃	20	12.4	15.2	150
6	〃	〃	〃	〃	50	13.5	13.2	120
7	〃	〃	〃	〃	70	18.3	7.6	52
8	100	0	10	5	40	12.8	4.6	86
9	99.8	0.2	〃	〃	〃	13.1	11.6	116
10	99	1	〃	〃	〃	13.0	18.2	153
11	98	2	〃	〃	〃	13.6	17.3	136
12	95	5	〃	〃	〃	14.2	15.4	112
13	93	7	〃	〃	〃	13.9	10.5	46
14	99	1.0	1	5	〃	8.6	7.2	95
15	〃	〃	2	〃	〃	10.4	12.6	121

試料	バリスタ粉体組成 (mol%)		金属酸化物添加剤		ガラス重量 (g)	V <sub>c</sub> (V)	α <sub>10</sub>	耐パルス電圧 (V)
			重量 (g)					
	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
16	99	1.0	5	5	40	12.6	15.3	140
17	"	"	"	20	"	14.0	19.2	136
18	"	"	"	50	"	14.3	13.4	118
19	"	"	"	70	"	15.6	6.2	51
20	"	"	"	10	0.5	10.6	6.4	43
21	"	"	"	"	1	11.2	12.6	122
22	"	"	"	"	2	12.8	15.3	136
23	"	"	"	"	10	13.2	17.5	152
24	"	"	"	"	20	13.6	15.9	141
25	"	"	"	"	30	14.6	12.6	63

※ …… 請求範囲外

以上詳述した内容及び表から明らかなように、  
本発明による酸化亜鉛にビスマスを添加し、焼結した組成のバリスタ粉末に、金属酸化物添加剤としてビスマス、コバルトを添加することによって非直線指数αを著しく向上することができると同時に厚膜バリスタの長期信頼性に関与する耐パルス電圧も大きく向上させることができる。この厚膜バリスタは厚膜集積回路の他の2次元部品との共存性もよく、新たな適用をも切り拓く、産業的価値の大きいものである。

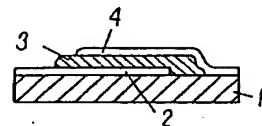
#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す厚膜バリスタの断面図、第2図は同バリスタの電圧—電流特性を示す特性図、第3図は厚膜バリスタの耐パルス電圧を試験装置の回路図である。

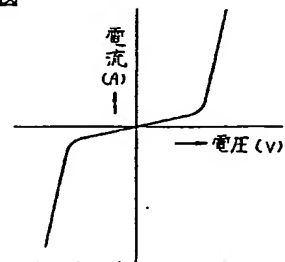
1 …… 電気絶縁性基板、2, 4 …… 電極、3 …… バリスタ膜。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

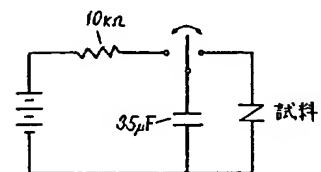
第 1 図



第 2 図



第 3 図



## 手続補正書

昭和 56 年 10 月 12 日

特許庁長官殿

### 1 事件の表示

昭和 56 年 特 許 願 第 69518 号

### 2 発明の名称

厚膜バリスタ

### 3 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人  
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名 称 (582) 松下電器産業株式会社  
代 表 者 山 下 俊 彦

### 4 代 理 人 〒 571

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男  
(ほか 1 名)  
〔連絡先 電話(東京)437-1121 特許分室〕

### 5 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

明細書の発明の詳細な説明の欄

### 2、特許請求の範囲

バリスタ粉体の組成を  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の形でそれぞれ 95～99.8 mol %、0.2～5 mol % とし、金属酸化物添加剤として  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{Co}_2\text{O}_3$  を用い、その添加量をバリスタ粉体に対してそれぞれ 2～60 重量 %、1～20 重量 % とし、かつ、上記バリスタ粉体と金属酸化物添加剤を結合するガラスの量がバリスタ粉体と金属酸化物添加剤とガラスの総量に対して 2～60 重量 % である固形分に増粘剤を含む溶剤を加えたペーストを電気絶縁性基板の上に直接あるいは電極を介して塗布し、ガラスの融点以上で焼付けてバリスタ膜を形成してなる厚膜バリスタ。

特開昭57-184207 (5)

### 6、補正の内容

- (1) 明細書の「2、特許請求の範囲」の項を別紙の通り補正いたします。
- (2) 同第1頁第19行の「 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 」を「 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 」と補正いたします。